

Allen-1,1-dicarboxamide durch Umallenierung von 1,3-Bis[dialkylamino]-1,3-diethoxyallen mit disubstituierten Malonyl-chloriden

R. W. SAALFRANK*, F. SCHÜTZ, U. MOENIUS

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen, Bundesrepublik Deutschland

Allene-1,1-dicarboxamides by Transalleneation of 1,3-Bis[dialkylamino]-1,3-diethoxyallenes with Disubstituted Malonyl Chlorides

N,N,N',N'-Tetrasubstituted malonic diamides are converted into 1,3-bis[dialkyl(aryl)-amino]-1,3-diethoxyallenes via a four-step *O*-ethylation – deprotonation – *O*-ethylation – deprotonation sequence using triethyloxonium tetrafluoroborate as ethylating agent. The 1,3-bis[dialkylamino]-1,3-diethoxyallenes thus prepared react with disubstituted malonyl chlorides to give *N,N,N',N'*-tetraalkylallene-1,1-dicarboxamides.

Tetraethoxyallen, ein Äquivalent des Diethyl-malonat-Dianions, reagiert mit Phosgen bzw. Thiophosgen zu Bis[ethoxycarbonyl]-keten bzw. Bis[ethoxycarbonyl]-thioketen¹ und mit Thionylchlorid zu Diethyl-thioxomalonat-*S*-oxid². Mit Oxalylchlorid reagiert Tetraethoxyallen zu 3-Chloro-2-ethoxycarbonylmaleinsäure-anhydrid³ und mit Succinylchlorid und dessen höheren Homologen zu Lactonen¹.

Wir berichten hier über die Umsetzung von 1,3-Bis[dialkylamino]-1,3-diethoxyallen (7) mit substituierten Malonylchloriden (8) zu Allen-1,1-dicarboxamiden (11)³.

Die benötigten Ausgangsallene 7 erhält man in Anlehnung an Ref.^{4,5} ausgehend von *N,N*-disubstituierten Malonsäurediamiden (1) über jeweils zwei alternierende Alkylierungs- bzw. Deprotonierungsschritte. Am besten bewährt haben sich als Alkylierungsmittel Triethyloxonium-tetrafluoroborat (2) und als Base Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid (4). Die einzelnen Schritte, die über die Acetimidium-tetrafluoroborate 3, Keten-*O,N*-acetale 5 und Vinamidinium-Salze 6 zu den Allenen 7 führen, verlaufen in guten Ausbeuten.

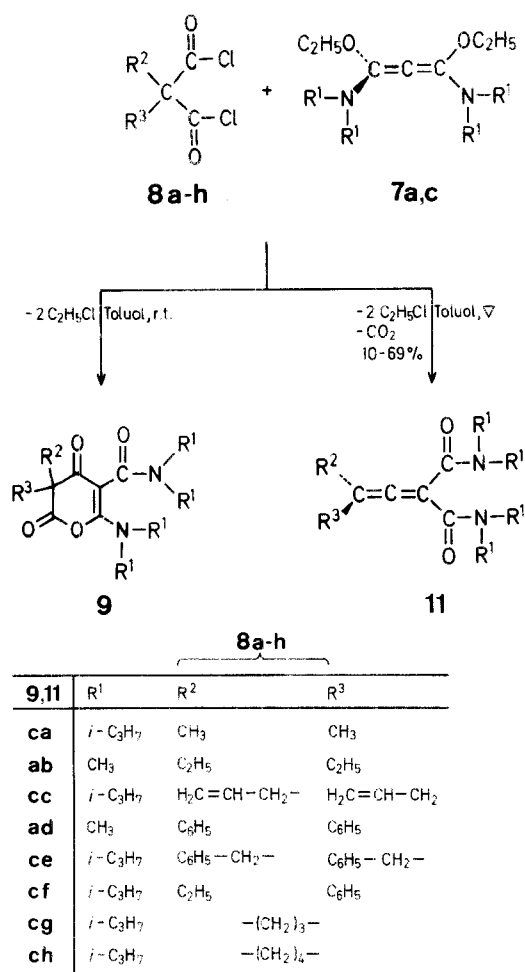
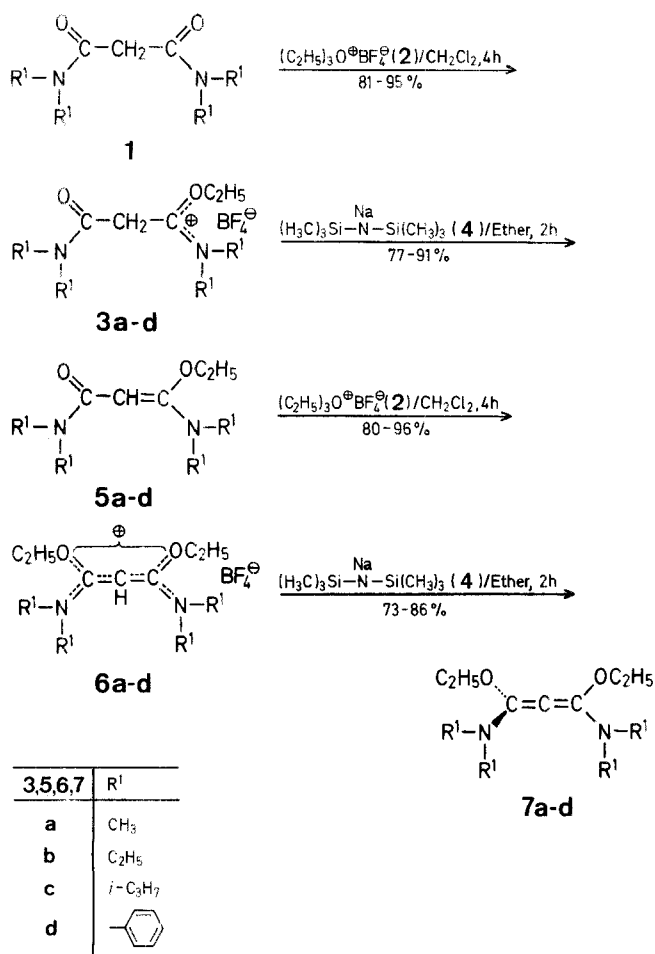


Tabelle 1. Hergestellte Verbindungen 3, 5, 6, 7

Pro- dukt	Ausbeute [%]	Kp [°C]/torr bzw. F [°C] (Solvens)	Summenformel ^a	M.S. ^b <i>m/e</i> (M ⁺)	I. R. (KBr) <i>v</i> [cm ⁻¹]	¹ H-N. M. R. (CDCl ₃ /TMS _{int}) ^c δ [ppm]	¹³ C-N. M. R. (CDCl ₃ /TMS _{int}) ^d δ [ppm]
3a	93	F: 42° (CH ₂ Cl ₂ / Ether 1/5)	C ₉ H ₁₉ BF ₄ N ₂ O ₂ (274.1)	—	1655	1.50 (t, 3H, CH ₃); 3.00 (s, 3H, CH ₃); 3.17 (s, 3H, CH ₃); 3.70 (s, 3H, CH ₃); 3.43 (s, 3H, CH ₃); 4.27 (s, 2H, CH ₂); 4.58 (q, 2H, CH ₂)	34.76 (CH ₂); 162.80 (CO); 173.09 (C [⊕])
3b	95	F: 47° (CH ₂ Cl ₂ / Ether 1/5)	C ₁₃ H ₂₇ BF ₄ N ₂ O ₂ (330.2)	—	1650	1.15 (t, 3H, CH ₃); 1.30 (t, 3H, CH ₃); 1.36 (t, 6H, 2CH ₃); 1.50 (t, 3H, CH ₃); 3.41 (q, 2H, CH ₂); 3.58 (q, 4H, 2CH ₂); 3.71 (q, 2H, CH ₂); 4.42 (s, 2H, CH ₂); 4.61 (q, 2H, CH ₂)	34.67 (CH ₂); 162.50 (CO); 172.45 (C [⊕])
3c	90	F: 98° (CH ₂ Cl ₂ / Ether 1/5)	C ₁₇ H ₃₅ BF ₄ N ₂ O ₂ (386.3)	—	1650, 1630	1.30 (d, 6H, 2CH ₃); 1.39 (d, 12H, 4CH ₃); 1.51 (d, 6H, 2CH ₃); 1.56 (t, 3H, CH ₃); 3.56 (sept., 2H, 2CH); 4.02 (sept., 2H, 2CH); 4.25 (s, 2H, CH ₂); 4.72 (q, 2H, CH ₂)	37.10 (CH ₂); 162.23 (CO); 172.55 (C [⊕])
3d	81	F: 158° (CH ₂ Cl ₂ / Ether 1/5)	C ₂₉ H ₂₇ BF ₄ N ₂ O ₂ (522.3)	—	1680, 1665	1.30 (t, 3H, CH ₃); 4.03 (s, 2H, CH ₂); 4.85 (q, 2H, CH ₂); 7.22 (mc, 20H _{arom})	38.56 (CH ₂); 163.96 (CO); 176.09 (C [⊕])

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Pro- dukt	Ausbeute [%]	Kp [°C]/torr bzw. F [°C] (Solvens)	Summenformel ^a	M. S. ^b <i>m/e</i> (M ⁺)	I. R. (KBr) ν [cm ⁻¹]	¹ H-N. M. R. (CDCl ₃ /TMS _{int}) ^c δ [ppm]	¹³ C-N. M. R. (CDCl ₃ /TMS _{int}) ^d δ [ppm]
5a ^e	85	Kp: 60°/0.05	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ (186.3)	186	1630, 1570	1.33 (t, 3 H, CH ₃) ^f ; 2.90 (s, 6 H, 2CH ₃); 3.00 (s, 6 H, 2CH ₃); 4.17 (s, 1 H, CH); 4.08 (q, 2 H, CH ₂)	69.50, 73.20 (CH) ^g ; 166.69, 166.87, 167.38, 167.60 (CO, CO—N)
5b ^e	91	Kp: 70°/0.01	C ₁₃ H ₂₆ N ₂ O ₂ (242.4)	242	1630, 1560	1.13 (t, 12 H, 4CH ₃) ^f ; 1.30 (t, 3 H, CH ₃); 3.25 (q, 4 H, 2CH ₂); 3.36 (q, 4 H, 2CH ₂); 4.13 (q, 2 H, CH ₂); 4.20 (s, 1 H, CH)	71.23, 71.71 (CH) ^g ; 166.11, 166.33, 166.54 (CO, CO—N)
5c ^e	86	Kp: 80°/0.01	C ₁₇ H ₃₄ N ₂ O ₂ (298.5)	298	1620, 1560	1.25 (d, 12 H, 4CH ₃) ^f ; 1.30 (d, 12 H, 4CH ₃); 1.46 (t, 3 H, CH ₃); 3.65 (mc, 4 H, 4CH); 4.16 (s, 1 H, CH); 4.22 (q, 2 H, CH ₂)	76.43, 77.48 (CH) ^g ; 167.51, 167.90 (CO, CO—N)
5d ^e	77	F: 109° (CH ₂ Cl ₂ / Ether 1/5)	C ₂₉ H ₂₆ N ₂ O ₂ (434.5)	434	1655, 1585	1.00, 1.13 (2t, 3 H, CH ₃) ^f ; 3.73, 4.10 (2q, 2 H, CH ₂); 4.47, 4.77 (2s, 1 H, CH); 7.17 (mc, 20 H _{arom})	88.06, 90.89 (CH); 163.77, 163.99, 165.36, 166.33 (CO, CO—N)
6a	96	F: 65° (CH ₂ Cl ₂ / Ether 1/5)	C ₁₁ H ₂₃ BF ₄ N ₂ O ₂ (302.1)	—	1580	1.40 (t, 6 H, 2CH ₃); 3.13 (s, 12 H, 4CH ₃); 4.13 (s, 1 H, CH); 4.20 (q, 4 H, 2CH ₂)	62.80 (CH); 169.88 (C [⊖])
6b	95	Öl	C ₁₅ H ₃₁ BF ₄ N ₂ O ₂ (358.2)	—	1565	1.26 (t, 12 H, 4CH ₃); 1.40 (t, 6 H, 2CH ₃); 3.50 (q, 8 H, 4CH ₂); 4.17 (q, 4 H, 2CH ₂); 4.20 (s, 1 H, CH)	61.91 (CH); 169.05 (C [⊖])
6c	85	F: 78° (CH ₂ Cl ₂ / Ether 1/5)	C ₁₉ H ₃₉ BF ₄ N ₂ O ₂ (414.3)	—	1545	1.36 (d, 24 H, 8CH ₃); 1.48 (t, 6 H, 2CH ₃); 3.70 (mc, 4 H, 4CH); 4.13 (s, 1 H, CH); 4.20 (q, 4 H, 2CH ₂)	64.83 (CH); 170.61 (C [⊖])
6d	80	F: 180° (CM ₂ Cl ₂ / Ether 5/1)	C ₃₁ H ₃₁ BF ₄ N ₂ O ₂ (550.4)	—	1560	1.17 (t, 6 H, 2CH ₃) ^h ; 4.40 (q, 4 H, 2CH ₂); 4.57 (s, 1 H, CH); 7.30 (mc, 20 H _{arom})	73.99 (CH) ^h ; 172.24 (C [⊖])
7a	86	Kp: 40°/0.05	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (214.3)	214	1880	1.23 (t, 6 H, 2CH ₃) ^g ; 2.73 (s, 12 H, 4CH ₃); 3.90 (q, 4 H, 2CH ₂)	128.74 (C=C) ^g ; 147.73 (CO—N)
7b	85	Kp: 50°/0.01	C ₁₅ H ₃₀ N ₂ O ₂ (270.4)	270	1870	1.25 (t, 12 H, 4CH ₃) ⁱ ; 1.38 (t, 6 H, 2CH ₃); 3.58 (q, 8 H, 4CH ₂); 4.18 (q, 4 H, 2CH ₂)	125.16 (C=C) ^g ; 145.37 (CO—N)
7c	80	Kp: 60°/0.01	C ₁₉ H ₃₈ N ₂ O ₂ (326.5)	326	1870	1.22 (d, 24 H, 8CH ₃) ⁱ ; 1.27 (t, 6 H, 2CH ₃); 3.43 (sept., 4 H, 4CH); 3.78 (q, 4 H, 2CH ₂)	128.35 (C=C) ^g ; 145.43 (CO—N)
7d	73	F: 82° (Ether)	C ₃₁ H ₃₀ N ₂ O ₂ (462.6)	462	1910	1.00 (t, 6 H, 2CH ₃) ^g ; 3.70 (mc, 4 H, 2CH ₂); 7.03 (mc, 20 H _{arom})	140.42 (CO—N) ^g ; 153.73 (C=C)

^a Die Mikroanalysen zeigten die folgenden maximalen Abweichungen von den berechneten Werten: C $\pm$ 0.4, H $\pm$ 0.3.^b Varian-MAT-4B, Direkteinlaß, 70 eV.^c C-60HL-Gerät der Fa. Jeol, Tokio.^d PFT-Technik, PS-100-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (25.15 MHz); ausgewählte Signale (Gerüst-C-Atome).^e Z/E-Isomerengemisch.^f Die Signale der Z/E-Isomere fallen weitgehend zusammen.^g C₆D₆.^h D₃C—CN.ⁱ C₆D₅—CD₃.

Tabelle 2. Hergestellte Allen-1,1-dicarboxamide **11** und **15**

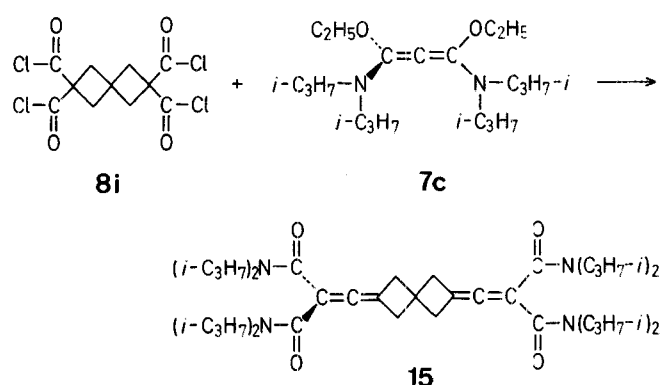
Pro- dukt	Reaktions- bedingungen [°C], [h]	Aus- beute [%]	Kp [°C]/torr bzw. F [°C] (Solvens)	Summenformel ^a	M.S. ^b m/e (M ⁺)	I.R. (KBr) ν [cm ⁻¹]	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃ /TMS _m) ^c δ [ppm]	¹³ C-N.M.R. (CDCl ₃ /TMS _m) ^d δ [ppm]
11ca	110°, 2	55 ^f	F: 83° (Ether/ Hexan 1/10)	C ₁₉ H ₃₄ N ₂ O ₂ (322.5)	322	1960, 1615	1.26 (mc, 24H, 8CH ₃); 1.69 (s, 6H, 2CH ₃); 3.39 (mc, 2H, 2CH); 4.36 (mc, 2H, 2CH)	19.69 (CH ₃); 20.45 (CH ₃); 50.80 (CH); 98.77, 99.44 (≡C); 164.57 (CO); 195.29 (≡C=)
11ab	25°, 2 ^e	53 ^f	Kp: 75°/0.05	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ O ₂ (238.3)	238	1950, 1635	1.13 (t, 6H, 2CH ₃); 2.17 (q, 4H, 2CH ₂); 3.17 (s, 12H, 4CH ₃)	12.38 (CH ₃); 25.30 (CH ₂); 35.37 (CH ₃); 38.86 (CH ₃); 100.47, 113.42 (≡C); 165.36 (CO); 198.90 (≡C=)
11cc	110°, 2	48 ^f	Kp. 100°/0.01	C ₂₃ H ₃₈ N ₂ O ₂ (374.6)	374	1965, 1635	1.33 (mc, 24H, 8CH ₃); 2.87 (d, 4H, 2CH ₂); 3.52 (mc, 2H, 2CH); 4.42 (mc, 2H, 2CH); 5.62 (mc, 6H, 2H ₂ C=CH)	20.57 (CH ₃); 36.68 (CH ₂); 46.05, 50.60 (CH); 102.90, 105.90 (≡C); 117.03, 134.45 (H ₂ C=CH); 164.02 (CO); 196.82 (≡C=)
11ad	25°, 2 ^e	61 ^g	F: 177° (CH ₂ Cl ₂ / Ether)	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (334.4)	334	1950, 1635	2.63 (s, 6H, 2CH ₃); 2.73 (s, 6H, 2CH ₃); 7.13 (mc, 6H _{arom}); 7.50 (mc, 4H _{arom})	35.43 (CH ₃); 38.95 (CH ₃); 100.35, 114.79 (≡C); 128.38, 128.74, 133.84 (C _{arom}); 164.30 (CO); 202.21 (≡C=)
11ce	110°, 2	69 ^g	F: 94° (Ether/ Hexan 1/10)	C ₃₁ H ₄₂ N ₂ O ₂ (474.7)	474	1970, 1630	1.30 (mc, 24H, 8CH ₃); 3.39 (s, 4H, 2CH ₂); 3.50 (mc, 2H, 2CH); 4.30 (mc, 2H, 2CH); 7.37 (br. s, 10H _{arom})	20.48 (CH ₃); 37.86 (CH ₂); 45.87, 50.72 (CH); 100.89, 107.27 (≡C); 126.56, 128.29, 128.87, 137.72 (C _{arom}); 163.96 (CO); 196.60 (≡C=)
11cf	110°, 2	52 ^g	Kp: 110°/0.01	C ₂₅ H ₃₈ N ₂ O ₂ (398.6)	398	1950, 1640	1.23 (mc, 27H, 9CH ₃); 2.52 (q, 2H, CH ₂); 3.37 (mc, 2H, 2CH); 4.63 (mc, 2H, 2CH); 7.40 (mc, 5H _{arom})	12.59 (CH ₃); 20.48 (CH ₃); 23.45 (CH ₂); 46.05, 50.81 (CH); 105.63, 112.48 (≡C); 126.32, 127.49, 128.53, 135.42 (C _{arom}); 163.53 (CO); 199.76 (≡C=)
11cg	110°, 2	30 ^g	F: 81° (Ether/ Hexan 1/10)	C ₂₀ H ₃₄ N ₂ O ₂ (334.5)	334	1955, 1635	1.33 (mc, 24H, 8CH ₃); 2.03 (mc, 2H, CH ₂); 3.00 (mc, 4H, 2CH ₂); 3.60 (mc, 2H, 2CH); 4.47 (mc, 2H, 2CH)	17.90 (CH ₂); 20.51 (CH ₃); 30.03 (CH ₂); 46.08, 50.78 (CH); 102.93, 104.53 (≡C); 164.33 (CO); 188.84 (≡C=)
11ch	110°, 2	61 ^g	F: 34° (Ether/ Hexan 1/10)	C ₂₁ H ₃₆ N ₂ O ₂ (348.5)	348	1955, 1635	1.28 (mc, 24H, 8CH ₃); 1.78 (mc, 4H, 2CH ₂); 2.48 (mc, 4H, 2CH ₂); 4.03 (mc, 4H, 4CH)	20.66 (CH ₃); 26.94, 31.34 (CH ₂); 45.93, 50.87 (CH); 100.74, 108.02 (≡C); 165.03 (CO); 191.38 (≡C=)
15	110°, 2	10 ^g	F: 176° (Ether/ Hexan 1/10)	C ₃₉ H ₆₄ N ₄ O ₄ (652.9)	652	1955, 1615	1.72 (mc, 48H, 16CH ₃); 2.97 (br. s, 8H, 4CH ₂); 3.50 (mc, 4H, 4CH); 4.48 (mc, 4H, 4CH)	20.45 (CH ₃); 36.68 (C _{quart}); 42.44 (CH ₂); 45.87, 50.87 (CH); 99.04, 101.96 (≡C); 164.17 (CO); 189.38 (≡C=)

^a Die Mikroanalysen zeigten die folgenden maximalen Abweichungen von den berechneten Werten: C ± 0.4 , H ± 0.3 .^b Varian-MAT-4B, Direkteinlaß, 70 eV.^c C-60HL-Gerät der Fa. Jeol, Tokio.^d PFT-Technik, PS-100 Gerät der Fa. Jeol, Tokio (25.15 MHz).^e Ether als Solvens.^f Gereinigt durch Destillation.^g Gereinigt durch Chromatographie.

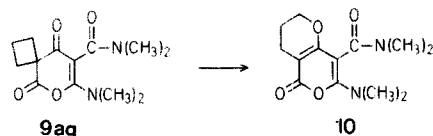
Bei der Umsetzung der Allene **7** mit disubstituierten Malonylchloriden (**8**) entstehen in Abhängigkeit von den gewählten Substituentenkombinationen (R^1 und R^2/R^3) und der Reaktionstemperatur 6-Amino-5-aminocarbonyl-2,4-dioxo-3,4-dihydro-2H-pyran (**9**) bzw. Allen-1,1-dicarboxamide³ (**11**).

Die Ausbeuten an den Allenen **11 aa**, **11 ba** und **11 ca** betragen 0 %, 20 % und 55 %; die Ausbeuten an den entsprechenden Pyran-Derivaten **9** stehen dazu im umgekehrten Verhältnis. Die Umsetzung von **7d** mit den Malonylchloriden **8** führt unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen nicht zu den Allenen **11 d** und wird gegenwärtig eingehend untersucht.

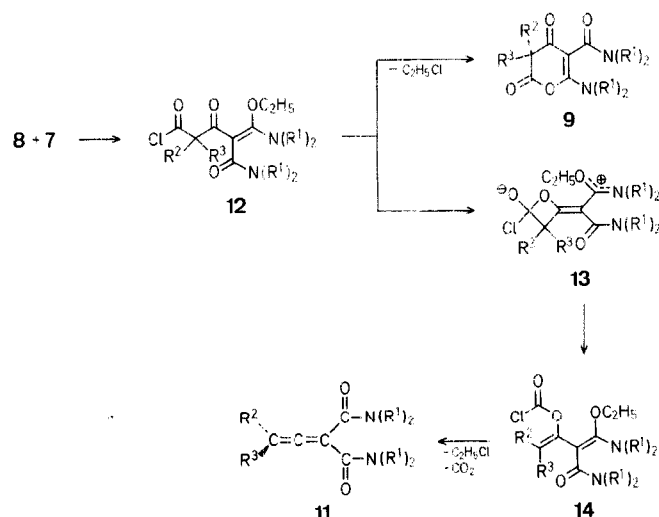
Die hier beschriebene Methode ermöglicht z. B. auch die Synthese von Spiro[3.3]heptan-2,6-diyliden-bis[methylenmalonsäure-tetraisopropyldiamid] (**15**) aus dem Allen **7c** und 2,2,6,6-tetrakis[chlorocarbonyl]-spiro[3.3]heptan⁶ (**8i**).



Die nach dem Vorliegen eines größeren spektroskopischen Materials vorgenommene Reinterpretation der spektroskopischen Daten der Verbindungen **9** wird durch eine Röntgen-Strukturuntersuchung von **10** gestützt. Verbindung **10** entsteht aus **9ag** durch eine säurechlorid-induzierte Umlagerung; diese Reaktion zeigt eindeutig, daß es sich bei den Verbindungen **9** nicht, wie zunächst angenommen³, um Oxetanone handelt.

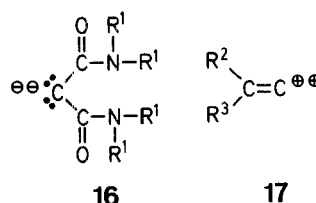


Als Mechanismus für die Bildung der Verbindungen **9** bzw. **11** nehmen wir an, daß aus den Komponenten **7** und **8** unter Eliminierung von Ethylchlorid eine Zwischenstufe **12** entsteht, die entweder ein zweites Molekül Ethylchlorid abspaltet unter Ringschluß zu **9** oder



in das Betain **13** übergeht. Aus **13** entsteht dann unter C—C-Spaltung das *O,N*-Acetal **14**, das unter Eliminierung von Kohlendioxid und Ethylchlorid die Allen-1,1-dicarboxamide **11** ergibt⁷. Die starke Abhängigkeit der Bildung von **9** bzw. **11** von der Größe der Substituenten *R* wird an anderer Stelle auf der Basis von force field-SCF Rechnungen an Konformeren von **12** ausführlich diskutiert.

Umallenierungen spielten bisher in der Cumulen-Chemie kaum eine Rolle⁸. Die zu den Allen-1,1-dicarboxamiden **11** führende einfache neue Umallenierungsmethode ist breit anwendbar. Die gut zugänglichen Allene **7** fungieren als Synthese-Äquivalente der Dianionen **16** von Malonamiden und die disubstituierten Malonylchloride **8** als Synthese-Äquivalente der 1,1-Vinyliden-dikationen **17**.



O-Ethylcarboximidium-tetrafluoroborate **3** und **6**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das Malonsäure-diamid **1** bzw. das Ketene-*O,N*-acetal **5** (0.1 mol) und Triethyloxonium-tetrafluoroborat (**2**; 17.4 g, 0.1 mol) werden in wasserfreiem Dichloromethan (50 ml) gelöst. Diese Lösung wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt, das Solvens abgedampft, und der Rückstand aus Dichloromethan/Ether (1/5; für **6d**: 5/1) kristallisiert.

Keten-*O,N*-acetale **5** und Allene **7**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer kräftig gerührten Suspension von Tetrafluoroborat **3** bzw. **6** (0.1 mol) in trockenem Ether (100 ml) läßt man eine Lösung von Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid (**4**; 18.34 g, 0.1 mol) in trockenem Ether (100 ml) tropfen. Man rührt das Gemisch noch 2 h bei Raumtemperatur, filtriert dann das Natrium-tetrafluoroborat unter Stickstoff ab, entfernt den Ether im Vakuum und destilliert den Rückstand im Kugelrohr bzw. kristallisiert ihn aus Dichloromethan/Ether (1/5) (Produkt **7d** nur aus Ether).

Allen-1,1-dicarboxamide **11** und **15**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung des Allens **7** (5 mmol) in wasserfreiem Toluol (60 ml) läßt man unter Rühren eine Lösung des disubstituierten Malonylchlorids **8** (5 mmol) in Toluol (40 ml) tropfen. Man rührt das Gemisch 2 h bei der in Tabelle 2 angegebenen Temperatur, entfernt dann das Solvens im Rotationsverdampfer, und trennt die Pyran-Derivate **9** durch Ausfällen mittels Hexan aus dem Reaktionsgemisch ab. Nach dem Filtrieren wird das Hexan abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr destilliert bzw. auf einer Platte chromatographiert (Kieselgel 60 F₂₅₄, Ether/Hexan).

Diese Arbeit ist Professor Hans Jürgen Bestmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, der BASF AG und der Bayer AG für großzügige Chemikalienspenden.

Eingang: 9. Mai 1985

* Korrespondenz-Adresse.

¹ Saalfrank, R. W., Rost, W. *Angew. Chem.* **1983**, 95, 328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 321; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 451.

² Saalfrank, R. W., Rost, W. *Angew. Chem.* **1985**, 97, 870, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 855.

³ Saalfrank, R. W., Rost, W., Schütz, F., Röb, U. *Angew. Chem.* **1984**, 96, 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 637.

Vgl. dazu auch: Himbert, G., Henn, L. *Angew. Chem.* **1982**, 94, 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 620; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1473.

- ⁴ Bredereck, H., Effenberger, F., Beycrin, H. P. *Chem. Ber.* **1964**, 97, 3081.
- ⁵ Viehe, H. G., Janousek, Z., Gompper, R., Lach, D. *Angew. Chem.* **1973**, 85, 581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 566.
Gompper, R., Schneider, C. S. *Synthesis* **1979**, 213.
- ⁶ Buchta, E., Mark, W. *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 694, 1.
- ⁷ Vgl. dazu: Moore, H. W., Duncan, W. G. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 156.
- ⁸ Buchwald, S. L., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5490.